



ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ВКУПНИ ФЛАВАН-3-ОЛИ ВО ВИНА ОД МАКЕДОНИЈА

Виолета Иванова¹, Виолета Димовска¹

Краток извадок

Флаван-3-олите се многу значајни компоненти во виното, кои ги определуваат неговите органолептички својства: битерност, астригентност и вкус. Овој тип на соединенија беа анализирани со спектрофотометриска метода, со реагенсот *p*-(диметиламино) цинамалдехид. Точноста и прецизноста на методата беа проверени со стандарден раствор од (+)-катехин, подготвен со ниска, средна и висока концентрација. Дополнително, точноста на методата беше потврдена со методата на стандардни додатоци. Вкупните флаван-3-оли беа анализирани во различни примероци на црвени и бели вина, произведени од различни виногорја во Република Македонија и од две години на берба, 2008 и 2009 г. Генерално, црвените вина содржеа повисоки концентрации на флаван-3-оли, а нивните содржини беа пониски кај вината од 2008 година, што значи дека тие се намалуваат во текот на зреењето на виното, главно како резултат на реакции на полимеризација.

Клучни зборови: флаван-3-оли, вино, спектрофотометрија.

1). Универзитет „Гоце Делчев“, Земјоделски факултет – Штип, Република Македонија



DETERMINATION OF TOTAL FLAVAN-3-OLS IN WINES FROM MACEDONIA

Violeta Ivanova², Violeta Dimovska²

Abstract

Flavan-3-ols are very important wine constituents which determine its organoleptic properties, such as bitterness, astringency and taste. Spectrophotometric assay with p-(dimethylamino) cinnamaldehyde was applied for analysis of total flavan-3-ols. The accuracy and precision of the method were confirmed using standard solution of (+)-catechin prepared with low, medium and high concentrations. Additionally, the accuracy of the method was confirmed by standard additions. Total flavan-3-ols (TF3-ols) were analyzed in different red and white wine samples, produced from different vineyard areas in Republic of Macedonia and from two vintages, in 2008 and in 2009. In general, the red wines contained higher content of total flavan-3-ols. TF3-ol content was lower in the wines from 2008 which means that they decreased during the aging, mainly as a result of polymerization.

Key words: *Total flavan-3-ols, wine, spectrophotometry*

2). University Goce Delcev, Faculty of Agriculture – Stip, Republic of Macedonia



1. Вовед

Флаван-3-олите се голема фамилија на полифеноли, главно одговорни за астригентноста, битерноста и структурата на вината (Arnold et al., 1980). Овие соединенија постојат како мономери, но и како олигомери и полимери. Главните претставници на флаван-3-ол мономерите во грозје се (+)-катехин и неговиот изомер, (-)-епикатехин, а во помали концентрации се сретнува и галатниот естер на (-)-епикатехин, (-)-епикатехин-3-галат (Su & Singleton, 1969). Во сортите *Vitis vinifera* се детектирани и соединенијата галокатехин, катехин-3-О-галат и галокатехин-3-О-галат (Piretti et al., 1976, Lee & Jaworski, 1987). Структурата на флаван-3-ол мономерите е прикажана на слика 1. Флаван-3-ол олигомерите и полимерите се нарекуваат *кондензирани танини* или *проантоцијанидини*. Кога танините се загреваат во кисела средина, овие молекули ослободуваат црвени антоцијанидин пигменти како резултат на кисело-катализирано раскинување во оксидациони услови (Bate-Smith, 1954), поради што и се користи терминот проантоцијанидини.

Проантоцијанидините од грозје и вино припаѓаат на две групи, процијанидини и проделфинидини, кои ослободуваат цијанидин и делфинидин, соодветно. Процијанидините содржат полимери врз база на катехин и епикатехин, додека проделфинидините содржат единици на галокатехин и епигалокатехин во присуство на катехин и епикатехин (Czochanska et al., 1979, Porter et al., 1986). Проантоцијанидините кои се изградени од флаван-3-ол единици кои содржат единечни интерфлавански врски, поврзани со C4-C8 и/или C4-C6 врски, се наречени Б-тип проантоцијанидини. А-тип проантоцијанидини содржат двојни врски со C2-O-C7 или C2-O-C5. На Сл. 2 се прикажани структурите на проантоцијанидин димерите идентификувани во грозје и вино.

Постојат различни методи за определување на флаван-3-оли во вино и грозје. Определувањето генерално се базира на кисело-катализирана деполимеризација во присуство на силен нуклеофилен реагенс (Thompson et al., 1972, Foo et al., 1983), а потоа се врши HPLC анализа (Rigaud et al., 1991, Kourai-Abyazani et al., 1992). Освен течна хроматографија, за определување на флаван-3-оли се користат и спектрофотометриски методи. Овие методи се значително погодни за рутински анализи, брзи се и едноставни, и релативно лесно може да се применуваат за следење на промените на полифенолите во текот на зреењето на грозјето, како и во текот на винификација и зреење на вината. За определување на вкупни флаван-3-оли може да се примени методата со реагенсот *p*-(диметиламино)цинамалдехид (*p*-DMACA метода), која за прв пат е објавена од страна на Thies и Fisher во 1971. Оваа метода се базира на



формирање на зелен хромофорен продукт кој настанува при реакција на танините со алдехидниот реагенс (Herderich & Smith, 2005). Со оваа метода се определуваат мономерните проантоцијанидини ((-)-катехин и (-)-епикатехин) кои реагираат со *p*-DMACA формирајќи стабилни продукти, кои апсорбираат на бранова должина од 640 nm.

Целта на ова истражување беше да се изврши определување на вкупните флаван-3-оли во примероци вина од сортите *вранец*, *мерло*, *смедеревка* и *шардоне*. Методата претходно беше валидирана за да се потврди точноста, прецизноста и селективноста.

2. Материјал и методи

2.1. Реагенси и инструментација

Стандардот од (+)-катехин и реагенсот *p*-(диметиламино)цинамалдехид (*p*-DMACA) беа набавени од Fluka (Switzerland), а другите реагенси беа со аналитички степен на чистота. Сите спектрофотометриски мерења беа извршени со спектрофотометар од фирмата Agilent, модел 8453 UV-Vis, а мерењата беа извршени со кивета од 1 cm.

2.2. Примероци вина

Беа анализирани шеснаесет црвени (берба 2008 и 2009) и шеснаесет бели (берба 2008 и 2009) комерцијални вина. Вината беа од сортите *вранец* и *мерло* (црвени), како и *смедеревка* и *шардоне* (бели) добиени од 4 виногорја на Р. Македонија: Скопско, Тиквешко, Струмичко-радовишко и Овчеполско.

2.3. Определување на вкупни флаван-3-оли

Определувањето на вкупни флаван-3-оли е извршено со реагенсот *p*-(диметиламино)цинамалдехид (Di Stefano et al., 1989, Ivanova et al., 2010). Накратко, волумен од 1 mL стандарден раствор, односно бело вино, или 0,1 mL црвено вино се додава во тиквичка од 10 mL. Потоа, се додаваат 3 капки глицерол и 5 mL реагенс *p*-(диметиламино)цинамалдехид (*p*-DMACA, 1 % w/v). Овој реагенс, кој треба да се чува на ладно не подолго од 3 недели, содржи 1% w/v *p*-DMACA во ладна смеса од метанол и HCl (4:1). По 7 минути стоење на растворот се мери апсорбанцата на бранова должина од 640 nm. Конструирана е калибрациона крива со стандарден раствор од катехин и содржината на вкупните флаван-3-оли е изразена преку еквиваленти на катехин (mg/L KE). Метанол беше користен како слепа проба.



3. Резултати и дискусија

Флаван-3-олите се одговорни за органолептичките својства на вината. Тие имаат способност да се врзуваат со антоцијаните и да образуваат стабилни пигменти, штитејќи го, на тој начин, виното од процеси на оксидација и преципитација. Така, при производство на црвени вина, антоцијаните се првите компоненти кои се екстрахираат од лушките на почетокот од ферментацијата, заедно со флаван-3-олите од лушката. Екстракцијата на флаван-3-оли од семките, поради нивната мала растворливост во вода и зависноста од содржината на етанол, продолжува во понатамошните фази на алкохолната ферментација и трае до пост-ферментативната фаза (Canals et al., 2005, Morel-Salmi et al., 2006). Во текот на мацерацијата, зреењето и чувањето на вината, многу важна улога на бојата и вкусот на виното имаат обоените и необоените феноли. Во текот на зреењето се одвиваат бројни реакции кои доведуваат и до промени на сензорните карактеристики на виното. Овие промени главно се должат на трансформација на антоцијаните во нови пигменти преку нивни реакции со флаван-3-оли, полимеризациони реакции и реакции при кои се формираат пираноантоцијани (Bakker & Timberlake, 1986; Fulcrand et al., 1996, 1998; Remy et al., 2000; Salas et al., 2004). Поради тоа, од голема важност е определувањето на вкупните флаван-3-оли во вина во различни технолошки фази.

За квантитативна анализа на вкупни флаван-3-оли потребно е да се конструира калибрационен дијаграм. За таа цел беше користен стандарден раствор од (+)-катехин во опсег на концентрации од 0 до 40 mg/L. Растворите беа подготвени со соодветно разредување на основниот раствор од катехин (1 g/L) и беа извршени по три повторени мерења за секоја концентрациона точка. Калибрациониот дијаграм е прикажан на слика 3 и, како што се гледа од сликата, зависноста на апсорбанцата од концентрацијата на катехин е линеарна.

Интрадневната и интердневната точност и прецизност беа пресметани со мерење на стандардни раствори од катехин со ниска (5 mg/L), средна (15 mg/L) и висока концентрација (25 mg/L). За определување на интрадневната точност и прецизност беа користени свежо приготвени раствори и тие беа веднаш анализирани. Интердневната точност и прецизност пак беа определени со мерење на растворите во текот на десет последователни денови. Притоа, еден сет од раствори беше чуван и анализиран на собна температура (24-25°C), додека друг сет од раствори беше чуван на ниска температура (4°C) пред анализата. Точноста беше определена врз база на пресметување на релативната грешка од средната измерена концентрација споредена со номиналната вредност. Прецизноста



беше изразена како релативна стандардна девијација (RSD). Резултатите за интрадневната и интердневната точност и прецизност се прикажани во табела 1. Релативните грешки се движат од 0,03 до 9,83%, а релативните стандардни девијации во граници од 1,08 до 3,51%. Добиените резултати потврдуваат задоволителна точност и прецизност на методата и стабилност на стандардниот раствор од катехин.

Точноста на методата беше потврдена и со примена на методата на стандардни додатоци. Имено, соодветни волумени од стандарден раствор од катехин со определени концентрации беа додадени кон еден примерок од бело вино *шардоне* и еден примерок од црвено вино *мерло*. Беа добиени задоволителни резултати за приносот, кои се движат во граници од 97,2 до 104,8 % (табела 2), што јасно потврдува дека со оваа метода се добиваат точни резултати.

За потврдување на повторливоста на методата, дополнително беа анализирани и реални примероци од вина, и тоа едно бело (*шардоне*) и едно црвено (*мерло*) вино. Вината беа анализирани со 10 повторени мерења. Резултатите се прикажани во табела 3. Како што се гледа од табелата, добиени се многу ниски вредности за стандардните девијации ($SD = 0,46$ за бело вино и $SD = 5,71$ за црвено вино), што уште еднаш потврдува дека методата може успешно да се користи за определување на вкупни флаван-3-оли во вина.

Исто така, од табела 3 се гледа дека белото вино *шардоне* содржи пониски концентрации на вкупни флаван-3-оли во однос на црвеното анализирано вино *мерло*. Резултати се очекувани, бидејќи белите вина вообичаено содржат пониски концентрации на полифеноли во споредба со црвените, што се должи на различните постапки кои се применуваат за производство на вино. Така, производството на црвени вина вклучува постапка на мацерирање, време кога лушпите и семките од зрната се во контакт со ширата, постапка која не се применува за производство на бели вина. Белите вина се добиваат најчесто без контакт со лушпите и семките или се применува кратка мацерација од неколку часа. Затоа, белите вина содржат пониски концентрации на полифеноли, вклучувајќи и флаван-3-оли во однос на црвените (Ivanova et al., 2010). Освен тоа, содржината на флаван-3-оли се менува во текот на зреењето на вината. Имено, пониски содржини на вкупни флаван-3-оли беа измерени кај сите вина од 2008 год. во однос на вината од 2009 год. и тоа, беше забележано намалување од 9 до 26% кај црвените вина и од 19 до 45% кај белите вина, со што се потврдува дека флаван-3-оли се намалуваат во текот на зреењето на вината (табела 4). Намалувањето на содржината се должи на реакции на оксидација или полимеризација (главно со антоцијани, при кои се образуваат стабилни



пигменти). Вината *вранец* и *мерло* од Тиквешкото виногорје, од двете години на берба, содржат највисоки концентрации на флаван-3-оли во однос на вината од двете сорти од другите вински региони. Во споредба со вина од други области во светот, содржината на флаван-3-оли во македонските црвени и бели вина не се разликува значително (Carando et al. 1999; Li et al. 2009).

4. Заклучок

Методата за определување на вкупни флаван-3-оли во вино, со реагенсот *p*-(диметиламино)цинамалдеhid, е брза, точна, прецизна и релативно лесно може да се применува во винарските визби за следење на содржините на овие соединенија во текот на производството на вино. Содржината на флаван-3-оли е повисока кај црвените вина, а во текот на зреењето, нивната концентрација се намалува, видливо и кај црвените и кај белите. Македонските вина се карактеризираат со релативно слична содржина на флаван-3-оли во однос на други светски вина.

5. Литература

- Arnold, R.A., Noble, A.C. & Singleton, V.L. (1980). Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine, *Agric. Food Chem.* 28(3), 675-678.
- Bakker J., Timberlake C.F. (1986). The Mechanism of Color Changes in Aging Port Wine, *Am. J. Enol. Viticult.* 37(4) 288-292.
- Bate-Smith, E.C. (1954). Leuco-anthocyanins. 1. Detection and identification of anthocyanidins formed from leuco-anthocyanins in plant tissues, *Biochem J.* 58, 122-125.
- Canals, R., Llaudy, M.C., Valls, J., Canals, J.M. & Zamora F. (2005). Influence of ethanol concentration on the extraction of color and phenolic compounds from the skin and seeds of tempranillo grapes at different stages of ripening, *J. Agric. Food Chem.* 53(10), 4019-4025.
- Carando, S., Teissedre, P.-L., Pascual-Martinez, L. & Cabanis, J.-C. (1999). Levels of Flavan-3-ols in French Wines, *J. Agric. Food Chem.* 47, 4161-4166.
- Czochanska, Z.Y., Newman, R.H., Porter, L.J., Thomas, W.A. & Jones, W.T. (1979). Direct proof of a homogeneous polyflavan-3-ol structure for polymeric proanthocyanidins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 8, 375-377.
- Di Stefano, R., Cravero, M.C. & Gentilini N. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini, *L'Enotecnico I*, Maggio, 83-89.
- Foo, L.Y., McGraw, G.W. & Hemingway, R.W. (1983). Condensed tannins: preferential substitution at the interflavanoid bond by sulphite ion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 12, 672-673.

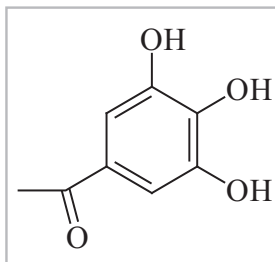
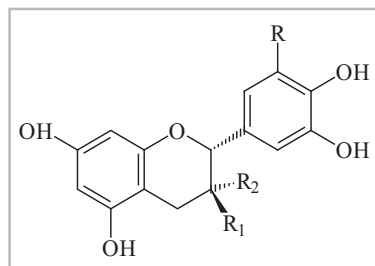


- Fulcrand, H., Benabdeljalil, C., Rigaud, J., Cheynier, V. & Mountounet, M. (1998). A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins, *Phytochem.* 47, 1401-1407.
- Fulcrand, H., Doco, T., Es-Safi, N.E., Cheynier, V. & Moutounet M. (1996). Study of the acetaldehyde induced polymerisation of flavan-3-ols by liquid chromatography-ion spray mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 752, 85-91.
- Herderich, M.J., Smith, P.A. (2005). Analysis of grape and wine tannins: Methods, applications and challenges, *Aus. J. Grape Wine Res.* 11, 205-214.
- Ivanova, V., Stefova, M. & Chinnici F. (2010). Determination of the polyphenol contents in Macedonian grapes and wines by standardized spectrophotometric methods, *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (1) 45–59.
- Koupai-Abyazani, M.R., McCallum, J. & Bohm, B.A. (1992). Identification of the constituent flavonoid units in sainfoin proanthocyanidins by reversed-phase high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* 594(1/2), 117-123.
- Lee, C.Y. & Jaworski A.W. (1987). Phenolic compounds in white grapes grown in New York, *Am. J. Enol. Viticult.* 38(4), 277–281.
- Li, H., Wang, X., Li, Y., Li, P. & Wang, H. (2009). Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines, *Food Chem.* 112, 454–460.
- Morel-Salmi, C., Souquet, J.M., Bes, M. & Cheynier, V. (2006). Effect of flash release treatment on phenolic extraction and wine composition, *J. Agric. Food Chem.* 54(12), 4270-4276.
- Piretti, M.V., Ghedini, M. & Serrazanetti, G. (1976). Isolation and identification of the polyphenolic and terpenoid constituents of *Vitis vinifera*. v. Trebbiano variety, *Annali di Chimica*, 66, 429-437.
- Porter, L.J., Hirtstich, L.N. & Chang, B.G. (1986). The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidins and delphinidins, *Phytochemistry* 25(1), 223-230.
- Remy, S., Fulcrand, H., Labarbe, B., Cheynier, V. & Moutounet, M. (2000). First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions, *J. Sci. Food Agric.* 80, 745-751.
- Rigaud, J., Perezilzarbe, J., Da Silva, J.M.R. & Cheynier, V. (1991). Micro method for the identification of proanthocyanidin using thiolysis monitored by high-performance liquid-chromatography, *J. Chromatogr.* 540(1-2), 401-405.



- Salas, E., Atanasova, V., Poncet-Legrand, C., Meudec, E., Mazauric, J.P. & Cheynier, V. (2004). Demonstration of the occurrence of flavanol–anthocyanin adducts in wine and in model solutions, *Anal. Chim. Acta*, 513, 325–332.
- Su, C.T. & Singleton, V.L. (1969). Identification of three flavan-3-ols from grapes, *Phytochem.* 8(8), 1553-1558.
- Thompson, R.S., Jacques, D., Haslam, E. & Tanner, R.J.N. (1972). Plant proanthocyanidins. Part I. Introduction; the isolation, structure, and distribution in nature of plant procyanidins. *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1387-1399.
- Thies, M. & Fischer, R. (1971). New reaction for microchemical detection and the quantitative determination of catechins. *Mikrochim. Acta*, 1, 9–13.

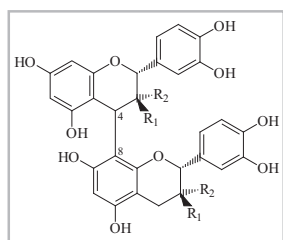
ПРИЛОГ



-галат/gallate

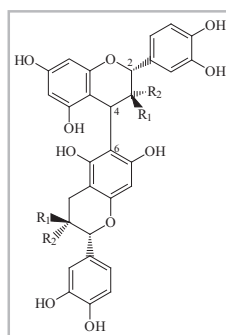
Флаван-3-оли/Flavan-3-ols	R	R ₁	R ₂	M _r
(+)-Катехин/(+)-Catechin	H	OH	H	290
(-)-Епикатехин/(-)-Epicatechin	H	H	OH	290
(+)-Галокатехин/(+)-Gallocatechin	OH	OH	H	306
(-)-Епигалокатехин/(-)-Epigallocatechin	OH	H	OH	306
(-)-Епикатехин-3-О-галат/(-)-Epicatechin-3-O-gallate	H	H	Огалат/ OGallate	442

Слика 1. Структури на флаван-3-ол мономери
Figure 1. Structures of flavan-3-ol monomers



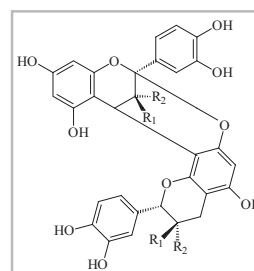
C4-C8 врска
C4-C8 bond

Б-тип проантоцијанидини
B-type proanthocyanidins



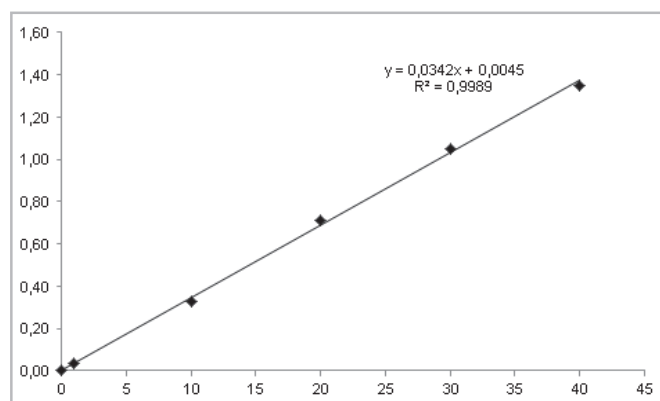
C4-C6 врска
C4-C6 bond

А-тип проантоцијанидини
A-type proanthocyanidins



C2-O-C7 врска
C2-O-C7 bond

Слика 2. Структури на флаван-3-ол димери
Figure 2. Structures of flavan-3-ol dimers



Слика 3. Калибрационен дијаграм конструиран со стандард од (+)-катехин во граници од 0-40 mg/L за спектрофотометриско определување на вкупни флаван-3-оли во вино

Figure 3. Calibration diagram constructed using standard solution of (+)-catechin in the concentration range from 0-40 mg/L for spectrophotometric determination of total flavan-3-ols in wine



Табела 1. Резултати за интердневната и интрадневна точност и прецизност за стандарден раствор од (+)-катехин

Table 1. Intra- and Inter- day accuracy and precision data for standard solution of (+)-catechin (n=10)

Примерок Sample	5 mg/L		15 mg/L		25 mg/L	
	Најдено Found (%)	e_R	Најдено Found	e_R (%)	Најдено Found	e_R (%)
Интрадневна точност и прецизност за (+)-катехин Intra- day accuracy and precision for (+)-catechin						
<x>	5,24	4,71	15,22	1,45	25,05	0,19
SD	0,18		0,21		0,33	
RSD	3,51		1,38		1,32	
Интердневна точност и прецизност за (+)-катехин на собна температура (24-25°C) Inter- day accuracy and precision for (+)-catechin at room temperature (24-25°C)						
<x>	5,21	4,23	15,36	2,39	25,14	0,56
SD	0,16		0,40		0,27	
RSD	3,00		2,61		1,08	
Интердневна точност и прецизност за (+)-катехин на ниска температура (4°C) Inter- day accuracy and precision for (+)-catechin at low temperature (4°C)						
<x>	5,31	6,23	15,20	1,36	25,16	0,63
SD	0,17		0,36		0,49	
RSD	3,27		2,34		1,96	

Ознаки: <x> - средна вредност, SD – стандардна девијација, RSD – релативна стандардна девијација

Labels: <x> - average, SD – standard deviation, RSD – relative standard deviation



Табела 2. Резултати од методата на стандардни додатоци за проверка на точноста на спектрофотометриската метода за определување на вкупни флаван-3-оли во примероци вина ($n = 3$)

Table 2. Results from the standard additions method for checking the accuracy of the spectrophotometric method for determination of total flavan-3-ols in wine samples ($n = 3$)

Бело вино/ White wine Реден број/No	γ (ВФ _{3-оли} /TF _{3-оли}) – пресметано/calculated/ mg/L	γ (ВФ _{3-оли} /TF _{3-оли}) – најдено/found/ mg/L	Принос/Re- covery, %
1	42,88	41,69	97.2
2	32,20	31,49	97.8
3	21,51	21,22	98.6
Црвено вино/ Red wine			
Реден број/No			
1	179,9	177,9	98.9
2	247,7	254,8	102.8
3	336,3	352,5	104.8

Ознаки: ВФ_{3-оли} - вкупни флаван-3-оли

Labels: TF_{3-оли} - total flavan-3-ols

Табела 3. Резултати за повторливоста на определувањето на вкупни флаван-3-оли во шардоне (бело вино, берба 2009) и мерло (црвено вино, берба 2009)

Table 3. Results for total flavan-3-ols in Chardonnay (white wine, vintage 2009) and Merlot (red wine, vintage 2009)

Примерок Sample (n=10)	Концен. на ВФ _{3-оли} /mg/L KE во Шардоне Conc. of TF _{3-оли} /mg/L in Chardonnay	Концен. на ВФ _{3-оли} /mg/L KE во Мерло Conc. of TF _{3-оли} /mg/L in Merlot
<x>	15,25	395,4
SD	0,46	5,71
RSD (%)	3,02	1,44

Ознаки: ВФ_{3-оли} - вкупни флаван-3-оли, KE-еквиваленти на катехин, <x> - средна вредност, SD – стандардна девијација, RSD – релативна стандардна девијација

Labels: TF_{3-оли} - total flavan-3-ols, CE-catechin equivalents, <x> - average, SD – standard deviation, RSD – relative standard deviation



Табела 4. Содржина на вкупни флаван-3-оли во црвени и бели вина произведени во различни години, 2008 и 2009, соодветно

Table 4. Content of total flavan-3-ols in red and white wines produced at different vintages, 2008 and 2009, respectively

Примероци вина Wine samples	ВФ _{3-оли} /mg/L KE TF _{3-ols} /mg/L CE 2008	ВФ _{3-оли} /mg/L KE TF _{3-ols} /mg/L CE 2009
<i>Црвени вина/Red wines</i>		
Вранец-1/Vranec-1	480,5 ± 4,28	529,3 ± 4,27
Вранец-2/Vranec-2	520,3 ± 6,51	643,2 ± 3,31
Вранец-3/Vranec-3	340,3 ± 2,19	415,6 ± 5,67
Вранец-4/Vranec-4	301,4 ± 9,43	367,4 ± 7,91
Мерло-1/Merlot-1	310,4 ± 1,88	378,6 ± 5,33
Мерло-2/Merlot-2	486,3 ± 1,43	573,2 ± 7,65
Мерло-3/Merlot-3	265,4 ± 0,45	320,8 ± 10,43
Мерло-4/Merlot-4	210,7 ± 1,22	285,3 ± 1,05
<i>Бели вина/White wines</i>		
Смедеревка-1/Smederevka-1	3,55 ± 1,05	4,73 ± 1,41
Смедеревка-2/Smederevka-2	3,05 ± 0,98	4,2 ± 2,04
Смедеревка-3/Smederevka-3	2,84 ± 2,32	3,66 ± 1,58
Смедеревка-4/Smederevka-4	2,57 ± 2,01	3,21 ± 0,72
Шардоне-1/Chardonnay-1	10,84 ± 3,27	15,43 ± 3,81
Шардоне-2/Chardonnay-2	14,66 ± 2,85	19,33 ± 2,43
Шардоне-3/Chardonnay-3	6,32 ± 3,01	9,25 ± 0,54
Шардоне-4/Chardonnay-4	6,81 ± 1,04	12,33 ± 1,44

Вина анализирани од следниве виногорја: 1-Скопско, 2-Тиквешко, 3-Струмичко-радовишко, 4-Овчеполско;

ВФ_{3-оли} – вкупни флаван-3-оли, KE-еквиваленти на катехин. Резултатите се средна вредност од 3 повторувања ± SD (стандардна девијација)

Wines analyzed from the following vineyard areas: 1-Skopje, 2-Tiveš region, 3-Strumica-Radoviš, 4-Ovčepole; TF_{3-ols}-total flavan-3-ols, CE-catechin equivalents. Results are the average from 3 replicates ± SD (standard deviation)